

明 細 書

Y₂O₃質焼結体、耐食性部材およびその製造方法並びに半導体・液晶製造装置用部材

5

技術分野

本発明はY₂O₃質焼結体、耐食性部材およびその製造方法並びに半導体・液晶製造装置用部材に関する。特に、本発明のY₂O₃質焼結体又は耐食性部材は、半導体・液晶製造装置に用いる腐食性ガスまたはそのプラズマに対する高い耐食性が求められる部材、例えば、チャンバー、マイクロ波導入窓、シャワーヘッド、フォーカスリング、シールドリング等に用いると好適なものである。

10

背景技術

近年、例えば、半導体・液晶製造の際のエッチングや成膜などの各工程において、プラズマを利用して被処理物への処理を施す技術が盛んに使用されている。この工程には、反応性の高いフッ素系、塩素系等のハロゲン元素を含む腐食性ガスが多用されている。従って、半導体・液晶製造装置に用いられる腐食性ガスやそのプラズマに接触する部材には高い耐食性が要求されている。

15

このような耐食性部材には、従来から石英ガラスやステンレス、アルミニウム等の耐食性金属が利用されていた。

20

また、金属以外にも耐食性部材としてセラミックスが用いられ、例えば、アルミナ焼結体、窒化アルミニウム焼結体やこれらセラミックス焼結体に炭化珪素等のセラミックを被覆したものが使用されていた。

更に、最近では、上述のセラミックスから成る耐食性部材に代わり、イットリウム・アルミニウム・ガーネット（YAG）焼結体やY₂O₃質焼結体が耐食性の優れる材料として注目されてきている。

25

特に、Y₂O₃質焼結体は、次のような理由で耐食性に優れたものとされている。即ち、ハロゲン元素を含む腐食性ガス、例えばフッ素系ガスがY₂O₃質焼結体中のY₂O₃と反応すると、主にYF₃を生成し、例えば塩素系ガスとY₂O₃

が反応すると主に YCl_3 を生成する。これらの反応生成物の融点 (YF_3 : 1152°C、 YCl_3 : 680°C) は、従来から用いられていた石英や酸化アルミニウム焼結体との反応により生成される反応生成物の融点 (フッ素系ガスの場合は SiF_4 : -90°Cや AlF_3 : 1040°C、塩素系ガスの場合は $SiCl_4$: -70°Cや $AlCl_3$: 178°C) より高い。このように、反応生成物 (YF_3 、 YCl_3) の融点が高いため、 Y_2O_3 質焼結体は腐食性ガスのプラズマに高温で曝されたとしても腐食されにくくなる。

ところで、 Y_2O_3 質焼結体をハロゲン元素が含まれた腐食性ガスやそのプラズマに接触する部材に適用した技術が特許文献1～8に開示されている。

特許文献1 (日本特許公開公報2001-139365号) には、希土類酸化物を含み、熱伝導率が40W/m・K以下、室温から500°Cでの全放射率が80%以下のセラミックス焼結体を用いることが記載されている。

特許文献2 (日本特許公開公報2001-179080号) には相対密度94%以上、純度99.5%以上の Y_2O_3 で構成される低金属汚染の基板処理用部材が記載されている。

特許文献3 (日本特許公開公報2001-181024号) には Y_2O_3 を30重量%以上含み、気孔率が3%を超え8%以下であるセラミックス部材が記載されている。

特許文献4 (日本特許公開公報2002-68838号) には少なくとも表面領域が Y_2O_3 焼結体であることを特徴とする耐プラズマ性部材が記載されている。

特許文献5 (日本特許公開公報2002-255647号) には金属微量成分の含有量が、重量基準で、 Si : 200ppm以下、 Al : 100ppm以下、 Na 、 K 、 Ti 、 Cr 、 Fe 、 Ni の総量: 200ppm以下である Y_2O_3 焼結体が記載されている。

特許文献6 (日本特許公開公報2003-55050号) には、金属微量成分量が質量基準で Si : 400ppm以下、 Al : 200ppm以下であり、平均粒径が200μm以下、気孔率が5%以下である Y_2O_3 焼結体が記載されている。

特許文献 7（日本特許公開公報 2001—181042 号）には、相対密度が 96% 以上の Y_2O_3 からなる Y_2O_3 焼結体が記載されている。

特許文献 8（日本特許公開公報 5—330911 号）には Y_2O_3 に酸化チタン等を添加してなる Y_2O_3 基材が示されている。

5

発明の開示

（発明が解決しようとする技術的課題）

一般的に Y_2O_3 質焼結体は難焼結材料であるために、大気雰囲気下では略 1500℃ よりも高い温度で焼成して緻密化する必要があった（例えば、特許文献 4、8 に開示）。ところが、焼成温度が高温の場合、焼結性を向上させるために平均結晶粒径が 1 μm 以下の微小粉末を用いたり、昇温時間を早くしたり、成形体を載置するための焼成用治具の融点が高いものを用いたりする場合には、焼成の際に表面側から焼結が急激に進み、焼結体の表面と深部とで結晶粒径の差が生じることがあった。

本発明者が鋭意検討の結果、上述のような焼結体の表面と深部との結晶粒径差が焼結体の腐食や焼結体からのパーティクル発生に強く関係していることを見出した。即ち、焼結体の表面と深部との結晶粒径差がある場合に、焼結体の内部応力が大きくなって機械的強度の低下が生じ、次のような問題が生じることがわかった。例えば、通常の大気中で使用する場合に問題はないものの、腐食性ガス、特にハロゲン元素を含む腐食性ガスやそのプラズマ中で使用すると、表面が腐食されて亀裂が発生し、焼結体の内部応力がこの亀裂に作用して焼結体が割れたり、クラックが入ったりして機械的強度が低下する。

本発明者が行った多くの実験および理論的考察によれば、結晶粒径差によって問題が発生する理由は次のように推定される。即ち、焼結体の表面と深部とで平均結晶粒径が大きく異なる場合、ハロゲン元素を含む腐食性ガスやそのプラズマ中で使用すると、焼結体表面の腐食や焼結体内の熱勾配によって、表面およびその近傍にある結晶と深部の結晶との間に大きな応力テンソル（stress tensor）が発生し、この応力テンソルによって焼結体中に大きな内部応力が発生する。内部応力が大きくなると結晶の格子歪が大きくなって格子欠陥（ Y_2

5 O_3 質焼結体中の結晶の結晶格子を構成する Y、O の欠損や、Y、O の配列の乱れなどをいう) が増加するため、格子欠陥に位置したり隣接したりする原子が電氣的、結晶構造的に不安定となり、結晶粒子間の結び付きが弱まる。このような結晶粒子間の結び付きの弱まった結晶は、腐食されて表面に亀裂が生じ易くなり、外部からの応力に対して脆くなる (機械的強度が低下する) と考えられる。

ところで、特許文献 5～7 に示すように、従来から、残部の金属元素を抑制した Y_2O_3 質焼結体は、耐食性を向上させ、パーティクル等の発生を抑えるのに有効であるとされている。

10 しかしながら、近年、半導体チップ、液晶パネルの小型化、回路等の細密度化に対応して、半導体製造装置や液晶製造装置のエッチングや成膜工程で腐食やパーティクル等の発生を抑制できる耐食性の高い部材への要求が強くなっている。このため、従来の耐食性部材の耐食性レベルでは対応ができなくなってきた。

15 特に、上述したように、焼結体の表面と深部とに結晶粒径差があると、単純に焼結体の残部の金属元素量を低くしても、現在要求されるような高いレベルの耐食性、例えばハロゲン元素を含む腐食性ガスプラズマに数万時間曝された後でもエッチングレートが増加しないレベルや、半導体チップ上の配線パターンが数十 nm の半導体に用いてもパーティクルの量が問題ないレベルの耐食性を備えることは難しいことがわかった。この理由は以下のように考えられる。即ち、上述したように、焼結体の表面と深部とに平均結晶粒径の差があると、内部応力が向上して格子欠陥が増大する。格子欠陥の増大は、結晶格子を構成する原子の電氣的、結晶構造的に不安定につながる。特に格子欠陥に位置する原子は、ハロゲン元素を含む腐食性ガスやそのプラズマに接触すると、容易にハロゲン元素と反応してハロゲン元素化合物となる。格子欠陥に位置する原子の腐食反応によって生成したハロゲン化合物は、焼結体表面に粒子を形成したり、粒子を形成して焼結体の外に放出されたり、ハロゲンガスプラズマによって焼結体の表面近傍からエッチングされる。このため、格子欠陥に位置する原子に隣接する原子も、電氣的、結晶構造的に安定性を保つことが困難となる。その結果、この隣接する原子にも同様な現象が連鎖的に起こり、ハロゲン元素化合物の生成による腐食又はエッチングが進行すると考えられる。このように連鎖的に腐食やエッチング進行するため、

20

25

金属元素量を少なくした場合でも、エッチングレートやパーティクルの量を十分に低くすることができなかったと考えられる。

なお、特許文献8のように酸化チタンを Y_2O_3 質焼結体に添加すると、低温焼成が可能となり製造コストを低減できるものの、 Y_2O_3 以外の結晶相が多くなり、耐食性が悪くなるという問題点を有していた。

また、上述のような焼結体表面と深部の結晶粒径差は、外観の色むらにも関係していた。即ち、光を焼結体に照射した場合、各結晶粒子の個々の界面で光の吸収および反射が起こるが、この吸収の係数、反射の角度又は反射率は、結晶粒径の違いによって大きく変化しているものと考えられる。従って、一般的な Y_2O_3 質焼結体は例えば白色を呈するが、焼結体の表面と深部の平均結晶粒径の差が大きく異なった Y_2O_3 質焼結体では、焼結体の表面と深部の各結晶粒子の界面で反射、吸収が異なることから部分的に黄色になったり、灰色に見えたりする。この現象は、焼結体の切断面を研磨等により加工してこの加工面を目視で観察すると、加工面に表面と深部とで色むらがあるところから理解できる。

本発明は、上述した種々の知見に基づいて為されたものであり、ハロゲン元素を含む耐食性ガスやそのプラズマの雰囲気中でも優れた耐食性と高い機械的強度を維持し、外観上の色むらを低減した Y_2O_3 質焼結体、耐食性部材及びその製造方法並びに半導体・液晶製造装置用部材を提供することを目的とする。

(その解決方法)

本発明者は、上記知見に基づいて鋭意検討した結果、 Y_2O_3 質焼結体の表面と深部の平均結晶粒径の差を $30\mu m$ 以下に小さく制御すると、ハロゲン元素を含む耐食性ガスやそのプラズマの雰囲気中で使用しても良好な耐食性を維持しつつ、機械的強度の低下を抑え、併せて外観上の色むらを低減した耐食性部材を提供できることを見出し、本発明に至った。

即ち、 Y_2O_3 質焼結体は、Yを Y_2O_3 換算で99.9質量%以上含み、表面の平均結晶粒径と深部の平均結晶粒径の差が $30\mu m$ 以下であることを特徴とす

る。

また、Yを Y_2O_3 換算で99.9質量%以上含む Y_2O_3 質焼結体からなり、該 Y_2O_3 質焼結体の表面の平均結晶粒径と深部の平均結晶粒径の差が $30\mu m$ 以下の耐食性部材を提供する。

- 5 Y_2O_3 質焼結体中に少なくともAE（AEは周期律表第2族元素）の金属元素が含まれていることが好ましい。特徴とする耐食性部材を提供する。

Y_2O_3 質焼結体中にさらにSi、Fe、Alのいずれかを含むことを特徴とする耐食性部材を提供する。

- 10 前記 Y_2O_3 質焼結体中にSi、Fe、Al、AEのいずれの金属元素（以下、これらの金属元素を併せて「金属元素M」とする）も含み、質量基準で、Siが SiO_2 換算で300ppm以下、Feが Fe_2O_3 換算で50ppm以下、Alが Al_2O_3 換算で100ppm以下、AEがAE換算で350ppm以下である耐食性部材を提供する。

- 15 Y_2O_3 質焼結体の深部における金属元素Mのそれぞれの含有量に対し、表面及びその近傍における金属元素Mのそれぞれの含有量の比をいずれも0.2～5とする耐食性部材を提供する。

Y_2O_3 質焼結体の10MHz～5GHzにおける誘電正接が 2×10^{-3} 以下とする耐食性部材を提供する。

- 20 Y_2O_3 質焼結体中に含まれる炭素の含有量が100質量ppm以下にするとよい。さらに、 Y_2O_3 質焼結体の気孔率が5%以下の耐食性部材を提供する。

Y_2O_3 質焼結体の密度が $4.8g/cm^3$ 以上である耐食性部材を提供する。

また、本発明では、以下の耐食性部材の製造方法を提供する。

- 25 即ち、 Y_2O_3 を99.9質量%以上含み、残りが SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、AEのうちのいずれかを含む、平均粒径が $1\mu m$ 以下の粉末を準備する粉末準備工程と、該粉末を成形して成形体を作製する成形工程と、該成形体を $50^\circ C/時間$ 以下の昇温速度で昇温後、 $1500 \sim 2000^\circ C$ で焼成する焼成工程とを有する製造方法を提供する。

上記成形体を融点が $2000^\circ C$ を超える焼成用治具に載置することが好ましい。

粉末中に SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 Al_2O_3 のいずれも含み、その含有量を質量基準で、 SiO_2 を 250 ppm 以下、 Fe_2O_3 を 40 ppm 以下、 Al_2O_3 を 50 ppm 以下、 Al_2O_3 を 250 ppm 以下とすることが好ましい。

さらに、ハロゲン元素が含まれた腐食性ガス又はそのプラズマに接触する雰囲気中で上述の耐食性部材を用いることが好ましい。

(従来技術より有効な効果)

Y_2O_3 質焼結体の表面と深部との平均結晶粒径の差を $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下と小さくした場合、表面およびその近傍にある結晶と深部の結晶との間に働く応力テンソルを小さくすることができ、 Y_2O_3 質焼結体中の内部応力を抑えることができる。従って、結晶の格子欠陥の増加を抑えることができ、 Y_2O_3 結晶を構成する結晶格子の原子を電氣的、結晶構造的に安定させることができる。これにより、結晶粒子間の結び付きを維持させて、外部からの応力に対する機械的強度が低下するのを抑え、割れやクラック発生を防止できる。

また、上述のように本発明の耐食性部材は、 Y_2O_3 質焼結体中の内部応力の増加を抑え、格子欠陥の増加を抑制しているので、電氣的、結晶構造的に安定となり、これによってパーティクルの発生やエッチングの進行を抑えることができ、耐食性を向上させることが可能である。

しかも、平均結晶粒径の差を小さくした Y_2O_3 質焼結体は、各結晶粒子の界面で光の吸収係数、反射角度や反射率の違いからくる色相、明度、彩度の変化を抑制できるので、色むらを低減することができる。

以上のように、本発明の耐食性部材によって半導体・液晶装置用部材を構成すれば、製造装置中でハロゲン元素を含む腐食性ガスまたはそのプラズマに曝されても、優れた耐食性を有し、部品交換の頻度を少なくできるために、製造コストを抑えることが可能となる。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の耐食性部材が用いられるエッチング装置の一例を示す概略図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施するための最良の形態について詳細を説明する。

本発明の耐食性部材は、 Y_2O_3 質焼結体中のYを Y_2O_3 換算で99.9質量%以上含み、 Y_2O_3 質焼結体の表面の平均結晶粒径と深部の平均結晶粒径の差が $30\mu m$ 以下としたものである。

従って、Yを Y_2O_3 換算で99.9質量%以下のものを用いた場合には、本件のような十分な耐食性を得ることができない。さらに好ましくはYを Y_2O_3 換算で99.95質量%以上含有することが好ましい。これにより、 Y_2O_3 結晶中の不純物元素を少なくして格子欠陥をさらに少なくすることができるので、さらに、耐食性を向上させることができる。

ところで、本発明に示す Y_2O_3 質焼結体の深部とは、焼結体の厚み方向における略中央の結晶粒径をいう。また、平均結晶粒径の測定について、表面における平均結晶粒径の測定については、表面を金属顕微鏡や走査型電子顕微鏡（SEM）により50～2000倍程度の倍率で観察し写真撮影する。得られた写真に写っている複数の結晶の粒径を測定し、これらの粒径を平均して平均結晶粒径を求める。同様に、 Y_2O_3 質焼結体の深部の平均結晶粒径は、 Y_2O_3 質焼結体の断面を鏡面研磨し、得られた鏡面の深部（厚み方向の略中央）を金属顕微鏡や走査型電子顕微鏡（SEM）により観察して測定する。SEMで表面、深部の結晶を観察した際に結晶の輪郭が不鮮明なため粒径を求めることが困難な場合は、試料の粒界を熱処理あるいは化学的処理によりエッチングした後、SEM写真を撮ることが好ましい。なお、結晶粒径の測定において結晶粒径が $0.5\mu m$ 以下の結晶は、機械的強度や色むらに与える影響が小さいので平均結晶粒径の計算の対象外とする。

また、 Y_2O_3 質焼結体の表面の平均結晶粒径と深部の平均結晶粒径の差を $30\mu m$ 以下としたのは、それよりも差が大きくなった場合には、焼結体中の内部応力が大きくなり、結晶の格子欠陥が増大すると考えられ、これにより、焼結体の機械的強度の低下が生じるだけでなく、色むらが発生するからである。従って、より好ましくは、色むらを著しく抑制し、機械的強度を維持し続けるため Y_2O_3 質焼結体中の表面の平均結晶粒径と深部の平均結晶粒径の差は $15\mu m$ 以下が

好ましく、さらに好ましくは $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下とするとよい。

ここで、表面と深部の平均結晶粒径の差を $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下にした Y_2O_3 質焼結体の色は、色相をH、明度をV、彩度をCとしたときのマンセル記号(HV/C)で表すと次の色となる。すなわち、色相が無彩色の場合は、色相Hが9.0～10.0N、色相が彩色の場合は、色相Hが5R(赤)、8.0～10.0YR(黄赤)または0.1～5Y(黄)のいずれかであって、明度Vが7.0～10.0、彩度Cが0.5～3の色となる。これに対し、焼結体の表面と深部の平均結晶粒径の差が $30\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合には、色相が無彩色の場合は、色相Hが9.0Nより小さく、色相が彩色の場合は、色相Hが5R(赤)、8.0～10.0YR(黄赤)または0.1～5Y(黄)のいずれかであって、明度Vが7.0～10.0の範囲外、彩度Cが0.5～3.0の範囲外の色となる。なお、平均結晶粒径の差が $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下である場合には、色相が無彩色の場合は、色相Hが9.0～10.0N、色相が彩色の場合は、色相Hが8.0～10.0YR(黄赤)、0.1～5.0Y(黄)のいずれかであって、明度Vが7.0～10.0、彩度Cが0.5～3.0である色となり、色相のバラツキが少なくなっていく傾向にあるため、色むらを抑えることができるものである。また、平均結晶粒径の差が $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下とした場合は、更に彩度Cが0.5～2とバラツキが少なくなってくる傾向にあり、更に色むらを抑えることができるものである。本発明の色の測定については、市販の色彩、色差計にて測定が可能である。

また、 Y_2O_3 質焼結体中に少なくともAE(AEは周期律表第2族元素)の金属元素が含まれていてもよい。この2族金属元素としては、好ましくはCa、Mg、Sr、Baであり、より好ましくはCaを用いるとよい。これらの2族金属元素が Y_2O_3 質焼結体中に含有された場合、2族金属元素の含有量が多すぎると粒界にYとAEの酸化物が生じ、この酸化物が多くなると Y_2O_3 結晶間に粒界相が形成されやすくなり耐食性の顕著な向上が難しくなる。しかしながら、微量のAE、即ち、AEの含有量がAE換算で 350 ppm 以下であると、AEはその大部分が Y_2O_3 の結晶格子に固溶し、 Y_2O_3 結晶の粒界には殆ど存在しなくなるので耐食性がむしろ向上する。

AEが Y_2O_3 の結晶格子に固溶すると耐食性が向上する理由は未だ解明できていないものの、次のように考えられる。一般に、ハロゲン元素を含む腐食性ガス、例えば CF_4 ガスのプラズマ中では、 CF_4 の一部が CF_3 ラジカル、陽イオン CF_3^+ 、陰イオン F^- となる。 CF_3 ラジカル、陽イオン CF_3^+ は、焼結体の表面に衝突してパーティクルを発生させる。一方、陰イオン F^- は、 Y^{3+} との反応により YF_3 を生成して焼結体を腐食させる。これらの現象うち、ラジカルと陽イオンの衝突によるパーティクルの発生量は、AEを Y_2O_3 の結晶格子に固溶してもほとんど変わらない。しかしながら、 F^- のような陰イオンによる Y_2O_3 結晶の腐食は、AEを Y_2O_3 の結晶格子に固溶させることによって、かなり低減される。従って、本発明のように結晶粒径差を $30\mu m$ 以下として内部応力を低減し、さらにAEを Y_2O_3 の結晶格子に固溶させることにより、耐食性がさらに向上する。

AEの固溶によって、 F^- 等による YF_3 の生成量を低減し、耐食性がさらに向上する原因は、次のように考えられる。AEはプラス2価の原子価を有し、かつ、その酸化物は高温で化学的に安定である。 Y_2O_3 の結晶格子にAEを固溶させることにより、適量のホールが生成する。このホールが F^- のような陰イオンと反応することで、ホールと陰イオンの両者の電荷が相殺され、結果としてAEが Y_2O_3 結晶に固溶していない場合よりも、 Y^{3+} と F^- の反応が抑制される。従って、 YF_3 の生成量が低減され、耐食性がさらに向上する。

このように、AEの含有量をAE₂O₃換算で350ppmとすると、YとAEの酸化物からなる粒界相を形成させないようにしながら、 YF_3 の生成量も少なくすることもできるため、耐食性を特に向上させることができる。なお、AEのうちCaを100ppm以下とすることが、ハロゲン元素を含む腐食性ガスのプラズマ中での化学的安定性を向上させ、その結果耐食性を特に向上できる点でより好ましい。

また、本発明では、更に、 Y_2O_3 質焼結体中にSi、Fe、Alのいずれかが含まれていても良く、Si、Fe、Alの含有量を、質量基準でそれぞれ、SiがSiO₂換算で300ppm以下、FeがFe₂O₃換算で50ppm以下、AlがAl₂O₃換算で100ppm以下とすれば、耐食性を一層向上すること

ができる。

金属元素M (Si、Fe、Al、AE)のうち、Si、Fe、Alを上述の範囲とすることで、耐食性をさらに向上させることができる理由は次のように考えられる。

5 Siが焼結体中に混入すると、Siは主に+4価の Si^{4+} となって存在する。焼結体中の Si^{4+} の半径は、 Y^{3+} イオン半径に比べて1/2以下と小さく、また Si^{4+} と Y^{3+} は価数が異なるので、 Y_2O_3 の結晶格子中にSiは固溶しにくい。このためSiを多く含有する場合、Siを含む耐食性の悪い粒界相が微量生成し、耐食性を著しく向上させることができなくなる。Siの含有量が SiO_2 換算で300ppm以下であると、Siは Y_2O_3 の結晶格子中あるいは結晶格子間に固溶し、Siを含む耐食性の悪い粒界相はほとんど生成しないので、耐食性をさらに向上させることができる。

15 Feが焼結体中に混入すると、Feの酸化物、例えば Fe_2O_3 相が粒界に形成される。 Fe_2O_3 等のFe化合物は磁性体であるので、ハロゲン元素を含むガスのプラズマに曝された際にプラズマと電磁氣的に反応しやすくなる。このため、Fe化合物を含む粒界相が選択的にエッチングされ、耐食性を顕著に向上させることができなくなってしまう。Feの含有量が Fe_2O_3 換算で50ppm以下であると、Feは Y_2O_3 の結晶格子中あるいは結晶格子間に固溶し、Fe化合物を含む粒界相はほとんど生成しないので、ハロゲン元素を含むプラズマによって、粒界がエッチングされにくくなり、耐食性が著しく向上する。

20 Alが焼結体中に混入すると、六方晶や斜方晶の YAlO_3 、単斜晶の $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ の粒界相が粒界に微量形成される恐れがある。これらの粒界相は、ハロゲン元素を含む腐食性ガスまたはそのプラズマに対する耐食性を低下させる恐れがある。Alの含有量が Al_2O_3 換算で100ppm以下の場合、Alは Y_2O_3 の結晶格子中あるいは結晶格子間に固溶し、これらの粒界相が粒界にほとんど形成されないため、耐食性を著しく向上させることができる。

25 従って、より好ましくは、 Y_2O_3 質焼結体中にSi、Fe、Al、AEのいずれも含み、いずれも、上述の質量基準で、Siが SiO_2 換算で300ppm以下、Feが Fe_2O_3 換算で50ppm以下、Alが Al_2O_3 換算で100ppm以下、

p m以下、A EがA E O換算で3 5 0 p p m以下としたことにより、耐食性を特に向上させることができる。

また、S i、F e、A l、A Eからなる金属元素Mの含有量を、上述の範囲に制御し、かつ深部の金属元素Mのそれぞれの含有量に対し、表面及びその近傍の金属元素Mのそれぞれの含有量の比をいずれも0. 2～5、より好ましくは0. 3～3 とすることが好ましい。これは、金属元素Mは Y_2O_3 の結晶の粒成長を促進する作用があるため、金属元素Mが表面か深部のいずれかに偏在していると、その部分で Y_2O_3 結晶が粒成長し易くなるからである。金属元素Mの偏在が著しいと、表面と深部の結晶粒径の差が3 0 μ mを超える恐れが出てくるため、不具合が生じる。従って、深部に対する表面及びその近傍の各金属元素Mの含有量の比をいずれも0. 2～5 とすることにより、表面の平均結晶粒径と深部の平均結晶粒径の差を小さくすることができ、機械的強度が特に向上すると共に、外観上の色むらをさらに低減できる。より好ましくは、深部の金属元素Mの含有量に対する表面及びその近傍の金属元素Mの含有量の比を3 以下とすれば、表面と深部の結晶粒径の差を1 5 μ m以下とすることができる。

金属元素の偏在が起こる詳しいメカニズムは不明であるが、 Y_2O_3 成形体中に略均一分散された状態で含まれている金属元素Mが焼成工程で深部から表面、又は表面から深部のいずれかに偏って拡散するために、金属元素Mの含有量が表面近傍や深部で多くなると考えられる。深部と表面及びその近傍との金属元素Mの含有比率は、焼成時の昇温速度（後述する実施例における V_A ）によって制御できる。即ち、昇温速度を高くすると深部に対する表面及びその近傍の金属含有量の比率が小さくなり、昇温速度を低くすると深部に対する表面及びその近傍の金属含有量の比率が大きくなる傾向にある。従って、焼成時の昇温速度を適切に選択すれば、深部と表面及びその近傍との金属元素Mの含有比率を上記範囲内に制御することができる。

Y_2O_3 質焼結体の深部の金属元素Mの含有量に対する、表面およびその近傍の金属元素Mのそれぞれの含有量の比は、例えば次のように測定する。即ち、焼結体の表面およびその近傍と、深部の位置に相当する各々の測定試料を焼結体から切り出し、切り出した試料に塩酸を加え、マイクロ波を照射して溶解する。こ

の溶液中の金属元素 Si、Fe、Al、AE の含有量を ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析 (株式会社島津製作所製 ICP S-8100) によりそれぞれ求め、この含有量を焼結体中の SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 Al_2O_3 、 Al_2O_3 、 Al_2O_3 のそれぞれ含有量に換算する。金属元素 M の含有量の比は、このようにして求めた焼結体の表面およびその近傍の金属元素 M の含有量を深部の金属元素 M の含有量で割ることにより求める。

また、金属元素 M の含有量の比は次のようにして求めることもできる。焼結体表面、表面近傍の断面および深部の断面それぞれにレーザブレーションシステム (LSX-200 CETAC Technologies 社製) を用いてレーザを照射し、蒸発した元素を ICP 質量分析装置 (Platform ICP Micro mass 社製) により分析することにより、表面、表面近傍および深部の各々の金属元素 (Si、Fe、Al、Ca、Mg) の元素のカウント数を求め、各々の元素について、深部のカウント数に対する表面のカウント数の比を各金属元素の含有量の比として計算する。

本発明の Y_2O_3 質焼結体の肉厚を 2 mm 以上とすることが好ましい。これにより、深部から表面への金属元素 M の拡散が抑制されやすく、深部と表面での金属元素 M の濃度差を小さくすることができる。これによって前記内部応力がさらに小さくなり、機械的強度のさらに高い耐食性部材とすることができる。

また、本発明の Y_2O_3 質焼結体の 10 MHz ~ 5 GHz における誘電正接 ($\tan \delta$) を 2×10^{-3} 以下とするのが好ましい。これにより、半導体・液晶製造装置内で発生する高周波及びマイクロ波を耐食性部材が吸収しにくく、装置内で無駄な発熱がなくなり、エネルギーロスが少なくなるために、良好なプラズマの発生効率を得ることができる。

誘電正接が 2×10^{-3} より大きいと、半導体・液晶製造装置内でハロゲン元素等を含む腐食性ガスに高周波の電磁界エネルギーを与えて安定したプラズマを生成させようとしても、電磁界エネルギーの多くが熱エネルギーに変換されるのでプラズマ発生効率が低下してしまい、好ましくないからである。特に誘電正接が 2×10^{-4} 以下であることが好ましい。

特に、平均結晶粒径の差が著しい場合、焼結体の表面およびその近傍と深部で

の誘電正接の違いが著しくなるため、印加された電磁界エネルギーが熱エネルギーに変わることによって発生する発熱量が、表面と深部とで著しく異なることとなる。これによって、表面およびその近傍と深部とでの熱膨張に大きな違いが生じ、焼結体が割れたり、クラックが入ったりする恐れがある。このような割れやクラックを防止するためにも、前記平均結晶粒界の差は $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下が望まれる。

なお、誘電正接 ($\tan \delta$) が 2×10^{-3} 以下で焼結体の表面と深部の平均結晶粒径の差が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下の Y_2O_3 質焼結体を作製するには、平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の Y を Y_2O_3 換算で 99.9 質量% 以上含み、残りが金属元素 M のいずれかを含む粉末を成形し、得られた成形体を 50°C /時間以下の昇温速度で昇温後、 $1500\sim 2000^\circ\text{C}$ で 3 時間以上保持し、さらに 100°C 以下の降温速度で降温して焼成する。

また、本発明の Y_2O_3 質焼結体中に含まれる炭素の含有量が 100 質量 ppm 以下とするのが好ましい。このように炭素の含有量を微量に抑えることにより、焼結体中に含まれる炭素が腐食の原因となりやすい遊離炭素として存在するのが少なくなり、炭素のほとんどが結晶格子内あるいは格子間に固溶することができ高い耐食性を維持することができる。また、 Y_2O_3 の結晶同士が互いに強固に焼結しているので、機械的強度の高い耐食性部材が得られる。また、遊離炭素の発生が少ないので、その電気的作用によって生成するイオンや電子の移動を低減させることができ、誘電正接が特に小さい耐食性部材が得られる。

この場合、上述の微量の金属元素 M とともに炭素を微量加えるのが好ましい。この理由は次の通りである。金属元素 M の結晶粒子内あるいは結晶格子間への固溶によって、極微量の格子欠陥が生じる。この格子欠陥の転移を、室温のみならず高温例えば 1000°C でも微量の炭素がピン止めするので、室温から高温までの温度範囲で機械的強度がさらに優れた耐食性部材となる。

また、本発明の Y_2O_3 質焼結体の気孔率を 5 % 以下とするのが好ましい。即ち、 Y_2O_3 質焼結体中の気孔に隣接する結晶粒子は、他の結晶粒子と部分的にしか繋がっていないため、外部からの機械的応力によって亀裂が入ったり剥離したりしやすい。このため、気孔に隣接する結晶粒子は、ハロゲンガスを含む腐食性ガスまたはそのプラズマに曝され、腐食されると、剥離してパーティクルとな

りやすい。特に、表面の開気孔と隣接する結晶は、剥離してパーティクルとなりやすい。また、パーティクルが多く発生すると、耐食性部材の高い機械的強度を長期に渡って保持できない。

従って、パーティクルの発生量を少なくし、高い機械的強度を長期に渡って保持するためには、気孔率を小さくして、気孔に隣接する結晶をできるだけ少なくする必要がある。本発明の Y_2O_3 質焼結体においては、表面と深部との結晶粒径の差を $30\mu m$ 以下とするのに加え、気孔率を 5% 以下とすることによって、気孔が発生する確率が低くなり、しかも気孔に隣接する結晶を少なくできるので、耐食性、機械的強度が向上し、パーティクルの発生量も少ない耐食性部材が得られる。

さらに、 Y_2O_3 質焼結体の密度を $4.8 g/cm^3$ 以上とするのが好ましい。これにより、 Y_2O_3 結晶同士がより強固に焼結しているので、ハロゲン元素を含む腐食性ガスまたはそのプラズマに曝されても、エッチングが粒界を起点として起こることを特に抑制できる。従って、ハロゲンガスを含む腐食性ガスまたはそのプラズマに対して、さらにエッチングされにくい耐食性部材が得られる。特に、前記密度を $4.9 g/cm^3$ 以上とすることにより、特に耐食性が向上するだけでなく、誘電損失を特に小さくすることもできる。

本発明の耐食性部材の熱伝導率は $30 W/m \cdot K$ 以下とすることが好ましい。熱伝導率が $30 W/m \cdot K$ より高いと、半導体製造装置への入力エネルギーの増加を図り、よりプラズマを高密度化しようとした場合に、入力エネルギーが熱エネルギーとして系外へ放出されてしまうため、エネルギーロスが多くなり生産性が向上しないからである。

なお、上述の密度および気孔率はアルキメデス法による測定、炭素量は炭素分析装置（堀場製作所製EMI A-511型）による測定、熱伝導率はJIS R 1611に基づく測定により求めることができる。また、熱伝導率を熱拡散率で計算する場合、熱拡散率はレーザフラッシュ法にて測定した値を用いる。

次に本発明の耐食性部材の製造方法について説明する。

本発明の耐食性部材の製造方法は、 Y_2O_3 を 99.9 質量%以上含み、残り

が SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 AEO のうちいずれかを含む、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の粉末を準備する粉末準備工程と、該粉末を成形して成形体を作製する成形工程と、該成形体を $50^\circ\text{C}/\text{時間}$ 以下の昇温速度で昇温後、 $1500\sim 2000^\circ\text{C}$ で焼成する焼成工程からなるものである。

- 5 この製造方法により、 Y_2O_3 質焼結体の表面の平均結晶粒径と深部の平均結晶粒径の差を小さくすることができるので、機械的強度が高く、外観上の色むらが抑制された Y_2O_3 質焼結体を製造することができる。

- 10 なお、成形体を融点が 2000°C を超える焼成用治具に載置し、平均 $50^\circ\text{C}/\text{時間}$ 以下のゆっくりした昇温速度で昇温後、 $1500\sim 2000^\circ\text{C}$ で焼成することで、焼結体の表面から深部までの全ての部位に含まれる結晶粒子をより均一に焼結させ、表面と深部との結晶粒径の差を小さくできる。

- 15 また、焼成治具が融点 2000°C を超えるものとするのは、融点が 2000°C 以下の焼成治具を使用した場合は、成形体と焼成用治具とが焼成中に固着したり、得られる耐食性部材が大きく変形したり、表面及びその近傍の結晶が異常粒成長するために、平均結晶粒径の差が $30\ \mu\text{m}$ を大きく超える場合があるからである。

- 20 また、前記粉末中に SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 AEO のいずれも含み、その含有量を質量基準で、 SiO_2 を $250\ \text{ppm}$ 以下、 Fe_2O_3 を $40\ \text{ppm}$ 以下、 Al_2O_3 を $50\ \text{ppm}$ 以下、 AEO を $250\ \text{ppm}$ 以下に抑えた粉体を用いることにより、焼結体の表面近傍と深部の平均結晶粒径の差を特に小さくすることができるので、ハロゲン元素を含む腐食性ガスまたはそのプラズマに対する耐食性をさらに向上させた Y_2O_3 質焼結体となる耐食性部材を製造することができる。

本発明の耐食性部材 (Y_2O_3 質焼結体) の製造方法は具体的には次の通りである。

- 25 まず、出発原料として Y_2O_3 を 99.9 質量%以上含み、残りが SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 AEO のうちいずれかを含む粉末を準備し、この粉末を、粉砕用のミルに溶媒 (イオン交換水) と共に投入して、粉末の平均粒径を $1\ \mu\text{m}$ 以下に湿式粉砕した後、有機結合剤を添加してスラリーを作製する。好ましくは、出発原料中に SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 AEO のいずれも含み、その含有

量を質量基準で、 SiO_2 を250ppm以下、 Fe_2O_3 を40ppm以下、 Al_2O_3 を50ppm以下、 AEO を250ppm以下とすることが好ましい。

ここで、湿式粉碎後の粉末の平均粒径を1 μm 以下としたのは、平均粒径が1 μm よりも大きいと焼結性が悪くなるからである。

- 5 また、スラリー作製に使用する粉碎用ミルには、例えば粉碎用ボールを用いたボールミルや振動ミルを用いることが可能である。これにより、スラリーへの粉碎用ボールの摩耗による混入を抑制し、これによって焼結体の結晶構造の規則化の向上が妨げられるのを防止するために、粉碎用ボールとしては高純度の ZrO_2 ボールを用いること、および得られる焼結体中の ZrO_2 含有量を0.1質量%以下に制御することが好ましい。
- 10

- 更に、粉碎用ミルとしてはビーズミルを使用することもできる。ビーズミルの粉碎用ボールとしては、ボールミルと同様に高純度の ZrO_2 製ボールを用いることが、より小さい粒径の粉碎粒子を得るために好ましい。この場合も、粉碎時の ZrO_2 ボールの摩耗量を制御し、最終的に得られる焼結体中の ZrO_2 含有量を0.1質量%以下に制御することが好ましい。
- 15

 また、上述の有機結合剤としては、パラフィンワックス、ワックスエマルジョン（ワックス＋乳化剤）、PVA（ポリビニールアルコール）、PEG（ポリエチレングリコール）、PEO（ポリエチレンオキサイド）等の使用が有効である。

- 溶媒についてはイオン交換水のみならず、蒸留水、有機溶媒等も使用できる。これにより、粉碎時の Y_2O_3 粉末の凝集を抑制して緻密な Y_2O_3 質焼結体とすることができる。さらに、金属元素Mを焼結体中に上記範囲で含有させる場合、金属元素Mを均一に焼結体中に高分散させて、耐食性が焼結体全体に渡って一様に優れた耐食性部材とすることが可能である。
- 20

- そして、スラリー作製後、スラリーをスプレードライ装置等の噴霧造粒機にて造粒し、得られた造粒体を公知の方法、例えば鑄込み成形、押出成形、射出成形、テープ成形、静水圧プレス成形、金型を用いたプレス成形等に所定形状に成形して耐食性部材前駆体である成形体を作製し、さらに所望により加工する。
- 25

 ここで、作製した成形体に含まれる SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 AEO の含有量を質量基準でそれぞれ、 SiO_2 を250ppm以下、 Fe_2O_3 を40p

p p m以下、 Al_2O_3 を50 p p m以下、 Al_2O_3 を50 p p m以下とするのが良い。そのためには、出発原料の Y_2O_3 粉末中に含まれる SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 Al_2O_3 、 Al_2O_3 、出発原料に混合する SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 Al_2O_3 の各添加量、前記溶媒、粉碎用ミル、粉碎用ボール等から不純物として混入する SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 Al_2O_3 の総量が、質量基準で、 SiO_2 を250 p p m以下、 Fe_2O_3 を40 p p m以下、 Al_2O_3 を50 p p m以下、 Al_2O_3 を250 p p m以下とするように制御する。

ここで、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 Al_2O_3 のうち、特に Al_2O_3 については一般に焼結助剤として用いられており、他の元素と比較してより Y_2O_3 質焼結体の結晶の粒成長を促進させる効果がある。従って、 Al_2O_3 の上記成形体中の含有量はより少なくするのが良く、より好適には Al を Al_2O_3 換算で30ppm以下とするのがよい。

そして、このようにして成形した成形体を200～1200℃の温度で脱脂する。脱脂温度が200℃未満あるいは1200℃を超える場合は、成形体に含まれる炭素が焼成後に多く残留し、残留した炭素が遊離炭素として存在する場合があるので、この場合得られるY₂O₃質焼結体の誘電正接が大きくなり好ましくないからである。

そして、成形体を大気雰囲気または酸素を含む雰囲気中にて、融点が2000℃を超える焼成用治具、例えば、高純度アルミナ、高純度マグネシア等からなる板状の治具に載置し、平均50℃/時間以下の昇温速度で昇温後、1500～2000℃で2時間以上保持して焼成する。ここで、1000℃以上で耐食性部材の焼結が促進されるので、平均50℃/時間以下の昇温速度で昇温する温度域は好ましくは1000℃以上、より好ましくは1200℃以上である。

焼成用治具の材質として好適なものは、高純度アルミナ、高純度マグネシアであり、これらのうち高純度アルミナがより好適である。ここで、高純度とは、質量基準で99.9質量%以上を含有することを意味する。具体的には、アルミナを99.9質量%以上含有するアルミナ、マグネシアを99.9質量%以上含む焼成用治具が高純度の焼成用治具の例である。

また、1500～2000℃で焼成するのは、焼成温度が1500℃未満では

Y_2O_3 質焼結体からなる耐食性部材が致密化せず、 $2000^{\circ}C$ を超えると耐食性部材に含まれる結晶が異常粒成長して機械的強度が低下するからである。好ましくは $1500\sim 2000^{\circ}C$ で2時間以上保持する。2時間未満の保持では耐食性部材の一部の致密化が阻害される恐れがあるからである。

- 5 平均 $50^{\circ}C/時間$ 以下の昇温速度で昇温するのは、昇温速度が $50^{\circ}C/時間$ を超えると、得られる焼結体の表面近傍と深部との平均結晶粒径の差が $30\mu m$ を超えてしまい、機械的強度が低下するからである。 $1200^{\circ}C$ を超える温度域での昇温速度を平均で $50^{\circ}C/時間$ とすることが、前記平均結晶粒径の差を特に小さくすることができるので好ましい。耐食性部材の厚さと焼成炉の容量にもよる
10 が、より好ましくは、 $1m^3$ 以上の容量を有する焼成炉において $1200^{\circ}C$ 以上の温度域を $15^{\circ}C/時間$ 以下の昇温速度で焼成する。

- また、 $1500\sim 2000^{\circ}C$ で保持後、降温速度 $200^{\circ}C/時間$ 以下で降温することが好ましい。この理由は降温速度が $200^{\circ}C/時間$ よりも速いと、得られる焼結体中の格子欠陥が多くなる恐れがあるので耐食性を著しく向上させることができないからである。特に好ましくは、脱脂中あるいは脱脂後から焼成温度保持開始までの昇温速度が $15^{\circ}C/時間$ 以下とする。これによって、昇温中に熱エネルギーを表面から深部まで均一に伝達できると共に、金属元素Mの深部から表面への拡散、あるいは表面近傍から深部への拡散を抑制できるので、深部の金属元素Mの含有量に対する表面の金属元素Mの含有量の比が $0.2\sim 5$ の Y_2O_3
15 質焼結体からなる耐食性部材を製造することができる。同時に、これによって、色むらを特に抑制すると共に機械的強度を特に向上させた Y_2O_3 質焼結体からなる耐食性部材を製造することができる。

- また、酸素を含む雰囲気中で焼成する際には、酸素分圧を $0.05MPa\sim 1MPa$ とし、酸素を50体積%以上含む雰囲気中、特に酸素を80体積%含む雰囲気中で焼成することが焼結体をより高密度化させるためには望ましい。この理由について説明する。焼成雰囲気中の酸素分圧を大気中の酸素分圧よりも高くし、かつ酸素を50体積%以上含む雰囲気中で焼成することにより、大気雰囲気中の焼成よりも焼結体をより緻密化させることが可能である。一般に焼結体を高致密化するためには、焼結過程において気孔内に取り込まれた雰囲気ガスが外部に排
20
25

除されることが必要である。大気雰囲気中での焼成の場合、閉気孔内に取り込まれた雰囲気ガスは空気（主に酸素ガスが約21体積%、窒素ガスが約78体積%）である。酸素分圧を大気中での酸素分圧よりも高くし、かつ酸素を50体積%以上含む雰囲気中で焼成すると、閉気孔内に取り込まれたガス中の酸素濃度は大気中での焼成よりも高くなる。本発明の耐食性部材中では、窒素よりも酸素の拡散速度が速いと考えられるので、閉気孔に取り込まれたガス中の酸素濃度が高い程、閉気孔内に取り込まれたガスの焼結体外部への排除を促進させることができ、これによって焼結密度を向上させることが可能となる。

なお、金属元素Mが焼成中に焼成雰囲気中から焼結体内へ拡散する場合があるが、その場合は、最終的に得られる金属元素Mの量が上記範囲となるよう成形体に含まれる金属元素Mの含有量を制御する。

本発明の Y_2O_3 質焼結体の耐食性部材は、ハロゲン元素を含む腐食性ガスまたはそのプラズマに対する耐食性に優れているため、半導体・液晶製造装置用部材に用いるとハロゲン元素を含む腐食性ガスまたはそのプラズマに暴露されても、減肉したり、亀裂等が入ったりせずに長時間使用することができる。また、本発明の耐食性部材は、ハロゲン元素を含む腐食性ガスまたはそのプラズマに対して高い耐食性が要求される半導体製造装置に使用される耐プラズマ部材として好適に使用されるものである。

また、半導体・液晶製造装置用部材の部品交換等の頻度を少なくできるために、製造コストを抑えることが可能となる。特に、本発明の耐食性部材は、半導体・液晶製造装置用部材のうち半導体製造装置用耐食性リングとして好適である。

ハロゲン元素を含む腐食性ガスとしては、 SF_6 、 CF_4 、 CHF_3 、 ClF_3 、 NF_3 、 C_4F_8 、 HF 等のフッ素系ガス、 Cl_2 、 HCl 、 BCl_3 、 CCl_4 等の塩素系ガス、 Br_2 、 HBr 、 BBr_3 等の臭素系ガスなどがあり、これらの腐食性ガスが使用される1～10Paの圧力雰囲気下でマイクロ波等の高周波が導入されると、これらのガスがプラズマ化され半導体製造装置用の各部材に接触することとなる。また、ドライエッチングにより行われるエッチング効果を高めるために上述のような腐食性ガスとともに、Ar等の不活性ガスを導入してプラズマを発生させる。腐食性ガスによりエッチング可能な材料としては、酸化膜系

材料 (th-SiO_2 、PSG、BPSG、HTO、 P-SiO_2 、 P-TEOS 、SOG等)、窒化膜系材料 (P-SiN 、 LP-SiN 等)、シリコン系材料 (Si 、 Poly-Si 、 a-Si 、 WSi 、 MoSi 、 TiSi 等)、金属系材料 (Al 、 Al 合金、 Ti 、 TiN 、 TiW 、 W 、 Cu 、 Pt 、 Au 等) がある。

本発明の耐食性部材を用いたエッチング装置を図1に示す。

1はチャンバーを、2はクランプリングまたはフォーカスリングを、3は下部電極を、4はウエハを、5は誘導コイルを示す。図1の装置では、チャンバー1の中にハロゲン元素を含む腐食性ガスを注入し、周りに巻かれている誘導コイル5に高周波電力を印加して、ハロゲン元素を含むガスをプラズマ化する。また、下部電極3にも高周波電力を与え、バイアスを発生させ、クランプリング2で固定されたウエハ4に所望のエッチング加工を行う。本装置にて発生したプラズマはチャンバー1や、ウエハ4を固定しているクランプリング2に接触するために、これらの部品は特に腐食を受けやすい。そこでチャンバー1やクランプリング2を本発明の耐食性部材で形成することによって、優れた耐食性を示し、また熱衝撃による割れ等も防止することが可能となる。

また、本発明はチャンバーおよびクランプリング、マイクロ波導入窓、ノズル、シャワーヘッド、フォーカスリング、シールドリング等をはじめとする半導体・液晶製造装置 (エッチャーやCVD等) の中でも特に腐食性ガスまたはそのプラズマに対して高い耐食性を求められる部材に適用できるものである。

実施例1

粉碎用のミルにイオン交換水を溶媒とし、出発原料である Y_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO の各粉末を投入して、粉碎後の平均結晶粒径 D_p が表1に示す値となるまで ZrO_2 ボールを用いたボールミルで湿式粉碎した後、有機結合剤としてPVA (ポリビニールアルコール) 1質量%、PEG (ポリエチレングリコール) 2質量%、PEO (ポリエチレンオキサイド) 1質量%を粉体重量に対して添加してスラリーを作製した。ここで、出発原料中の SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO の各粉末の含有量は、質量基準

で SiO_2 を 250 ppm 以下、 Fe_2O_3 を 40 ppm 以下、 Al_2O_3 を 50 ppm 以下、 CaO および MgO の合計を 250 ppm 以下とした。

スラリー作製後、スラリーをスプレードライで噴霧、乾燥、造粒し、得られた顆粒を静水圧プレス成形により成形後、切削加工して外径 60 mm、厚さ 50 mm の円柱形状に成形して複数の成形体を得た。得られた成形体を昇温速度 10
5 $^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ で昇温して表 1 に示す温度 T_D で 3 時間保持して脱脂し、残留炭素量が 200 ppm 以下となるまで有機結合剤を脱脂して脱脂体を作成した。得られた脱脂体を、焼成用治具である高純度アルミナ焼結体または酸化マグネシウム焼結体（いずれも純度 99.8 質量%以上）からなる板上に載置し、酸素分圧 0.
10 062 MPa、窒素分圧 0.04 MPa の酸素／窒素混合ガス雰囲気中、表 1 に示す昇温速度 V_A で昇温後、表 1 に示す焼成温度 T_s で 3 時間保持し、さらに表 1 に示す降温速度 V_B で降温して焼成した。得られた本発明の試料である焼結体に含まれる Y の含有量を ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分光分析（株式会社島津製作所製 ICP S-8100）により
15 測定し、 Y_2O_3 の含有量（質量%）に換算した。さらに、得られた焼結体を用いて次の評価を行った。

（表面と深部の平均結晶粒径の差 ΔD ）

焼結体断面部を鏡面研磨した後、結晶粒界相をエッチングして結晶粒子の大きさを走査電子顕微鏡（株式会社日立製作所製 S-800）にて測定して、その表面と深部の平均結晶粒径の差 ΔD を求めた。この際、結晶粒径が 0.5 μm 以下の結晶は測定の対象外とした。

（曲げ強度）

試料の表面を含む曲げ強度測定用の試料、深部を含む曲げ強度測定用の試料をそれぞれ切り出し、JIS R1601（1995 年）に準拠して、曲げ強度を
25 測定した。

（金属元素（Si、Fe、Al、Ca、Mg）の含有量）

焼結体の表面と深部の各々 5 箇所から 0.1 g ずつ、計 10 個の焼結体片を切り出した。切り出した各焼結体片に 50 ml の塩酸水溶液（塩酸と水の重量比が 1 : 1）を加え、マイクロ波を照射して溶解した。これらの各溶液に含まれる S

i、Fe、Al、Ca、Mgの含有量（質量ppm）をICP（Inductively Coupled Plasma）発光分光分析（株式会社島津製作所製ICPS—8100）により測定した。これらの測定値を用いて、酸化物（SiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃、CaO、MgO）換算での含有量を求めた。さらに、これらの含有量を焼結体の表面、深部各々について平均し、酸化物（SiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃、CaO、MgO）換算での金属元素（Si、Fe、Al、Ca、Mg）の含有量とした。

（金属元素（Si、Fe、Al、Ca、Mg）の含有量の比）

焼結体表面の断面および深部の断面にレーザーアブレーションシステム（CE TAC Technologies Inc. 製LSX—200）を用いてレーザーを照射し、蒸発した元素をICP質量分析装置（Micromass MS Technologies製Platform ICP）により分析することにより、表面および深部の各々の金属元素（Si、Fe、Al、Ca、Mg）の元素のカウント数を求め、各々の元素について、深部のカウント数に対する表面のカウント数の比を各金属元素の含有量の比として計算した。

（誘電正接 $\tan \delta$ ）

空洞共振器法により2～3GHzでの誘電正接 $\tan \delta$ を求めた。

（焼結体密度、気孔率）

イオン交換水を用い、アルキメデス法により焼結体の見掛け密度を測定した。

（色むら評価）

試料の色むらは、試料表面を無作為に10箇所選び、コニカミノルタセンシング（株）製色彩色差計CR—400を用いて、マンセル表示にて測定した。測定箇所全ての色が、色相をH、明度をV、彩度をCとしたときのマンセル記号（HV/C）で表した場合、次の色となったときは色むらなし（○）と判断した。すなわち、試料表面の色が、色相が無彩色の場合は色相Hが9.0～10.0N、色相が彩色の場合は、色相Hが5R（赤）、8.0～10.0YR（黄赤）または0.1～5Y（黄）のいずれかであって、明度Vが7.0～10.0、彩度Cが0.5～3である色となると色むらなし（○）と判断した。

また、測定箇所全ての色が、次の色となったときは色むらあり（×）と判断

した。すなわち、色相が無彩色の場合は色相Hが9.0Nより小さく、色相が彩色の場合は、色相Hが5R（赤）、8.0～10.0YR（黄赤）または0.1～5Y（黄）のいずれかであって、明度Vが7.0～10.0の範囲外、および／または彩度Cが0.5～3.0の範囲外である色となると色むらあり（×）と判断した。

（炭素含有量）

炭素分析装置（堀場製作所製EMIA-511型）により、質量基準での炭素含有量を測定した。

（Zr含有量）

Si、Fe、Al、Ca、Mgの含有量の測定方法と同様にICP発光分光分析法により、質量基準での金属元素Zrの含有量を求め、ZrO₂の含有量に換算した。

（エッチングレート比）

試料表面に鏡面加工を施した本発明のY₂O₃質焼結体からなる試料と、基準試料として鏡面加工を施した致密質アルミナ焼結体（純度99.9質量%）とをRIE（Reactive Ion Etching）装置にセットし、CF₄50体積%、Ar50体積%の混合ガス雰囲気下でプラズマ中に100時間曝し、その前後の質量減少量から、両者の1分間当たりのエッチングレートを算出し、アルミナ質焼結体のエッチングレートERAに対するY₂O₃質焼結体からなる試料のエッチングレートERBの比ERB/ERAを求めた。この比ERB/ERAが0.4以下のものを優れたものとした。

また、粉砕後のスラリーに含まれる粉体の平均粒子径（体積基準の累積分布曲線の50%累積値に相当する球相当粒子径）を（株）堀場製作所製レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置LA-920により求めた。JIS R 1611に基づき熱拡散率（レーザフラッシュ法）、比熱、密度から熱伝導率を計算したところ、15～21W/m・Kであった。

なお、試料の金属元素（Si、Fe、Al、Ca、Mg）の含有量は、焼成後の原料中の金属元素（Si、Fe、Al、Ca、Mg）の含有量が、SiをSiO₂換算で300ppm以下、FeをFe₂O₃換算で50ppm以下、AlをA

1₂O₃換算で100ppm以下、AEをAEO換算で350ppm以下となるよう調整し、さらに焼結体中の金属元素（Si、Fe、Al、Ca、Mg）の含有量が表1に示した値となるようにした。

次に本発明の範囲外の試料（比較例）として、Y₂O₃含有量、金属元素（Si、Fe、Al、Ca、Mg）含有量、粉砕後の粉体の平均粒径、脱脂温度、焼成温度、昇温速度、降温速度、焼成用治具の材質を変更した以外は実施例と同様にして焼結体を作製し、上記と同様に評価した。

本発明の試料および比較例についての結果を表1、2に示す。

10 表1

試料 No.	D _p μm	T _D ℃	T _s ℃	V _A ℃/ 時間	V _B ℃/ 時間	焼成用治具	Y ₂ O ₃ 含有量 質量%	炭素 含有 量 ppm	金属元素の酸化物換算含有量					
									SiO ₂ ppm	Fe ₂ O ₃ ppm	Al ₂ O ₃ ppm	CaO ppm	MgO ppm	ZrO ₂ ppm
1	0.84	700	1650	30	100	MgO	99.9	80	280	22	87	15	72	380
2	0.77	700	1700	20	100	MgO	99.92	40	214	37	25	88	81	300
3	0.45	700	1700	20	100	α-Al ₂ O ₃	99.93	20	78	28	16	58	64	320
4	0.94	700	1700	20	100	α-Al ₂ O ₃	99.93	40	219	16	20	75	27	240
5	0.62	850	1700	20	100	α-Al ₂ O ₃	99.94	30	205	45	21	36	9	230
6	0.89	850	1700	12	100	α-Al ₂ O ₃	99.95	30	168	47	23	1	1	210
7	0.98	850	1700	12	100	α-Al ₂ O ₃	99.996	20	8	9	0	0	0	0
8	0.56	850	1700	12	100	α-Al ₂ O ₃	99.99	20	43	1	0	1	0	30
*9	1.32	180	1750	15	200	ムライト (3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂)	99.9	200	231	47	44	117	102	240
*10	1.62	1250	1600	200	200	ゲーレンイト (2CaO・Al ₂ O ₃ ・SiO ₂)	99.5	110	30	37	50	48	135	4400
*11	1.1	500	1450	150	200	コーシライト (2MgO・2Al ₂ O ₃ ・ 5SiO ₂)	99.8	90	280	21	92	136	185	980
*12	1.41	500	2050	30	200	CaO・6Al ₂ O ₃	99.7	焼成中に割れた						
*13	1.53	500	1750	200	200	Al ₂ O ₃ ・TiO ₂	99.8	90	290	42	57	98	97	1140
*14	1.8	500	1750	100	200	ムライト (3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂)	99.6	20	380	40	79	108	81	3240
*15	1.26	500	1750	15	200	ムライト (3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂)	99.6	50	260	94	71	82	104	2500
*16	1.38	500	1750	10	200	ムライト (3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂)	99.7	30	201	23	174	106	92	2000
*17	2	500	1750	8	200	ムライト (3Al ₂ O ₃ ・2SiO ₂)	99.8	80	252	39	71	217	20	990

*を付けた試料は、本発明の範囲外の試料を示す。

表 2

試料 No.	ΔD μm	金属元素の含有量の比					曲げ 強度 MPa	$\tan \delta$ —	焼結 体密 度 g/cm^3	色むら	ER_B/ER_A —
		Si	Fe	Al	Ca	Mg					
1	30	4	1.2	3.1	1.5	3.2	90	4.7×10^{-4}	4.95	○	0.4
2	15	3	3	1.1	2.5	1.1	95	2.3×10^{-4}	4.93	○	0.32
3	8	0.9	0.7	0.8	1	1	105	1.2×10^{-4}	4.97	○	0.3
4	6	0.7	0.7	0.8	1.2	0.9	110	1.1×10^{-4}	4.98	○	0.29
5	5	0.7	0.9	1.1	0.9	1	116	1.2×10^{-4}	4.99	○	0.28
6	3	0.9	0.5	1	1	1	138	0.9×10^{-4}	4.97	○	0.28
7	1	0.7	1	—	—	—	132	0.7×10^{-4}	4.97	○	0.29
8	0	0.6	1	—	1	—	138	0.5×10^{-4}	5.01	○	0.28
*9	35	1.1	0.9	1.8	1.3	1.3	76	43×10^{-4}	4.83	○	0.62
*10	42	1	0.9	1.1	0.05	0.7	78	33×10^{-4}	4.81	○	0.65
*11	38	0.8	1	0.9	1.3	0.1	35	67×10^{-4}	4.71	○	0.84
*12	—										
*13	48	0.9	1.2	0.1	0.6	1.2	68	37×10^{-4}	4.82	○	0.73
*14	49	0.15	0.1	1.2	1.3	1.1	74	48×10^{-4}	4.85	×	0.7
*15	35	3.5	6.2	2	2.1	2.2	62	59×10^{-4}	4.86	×	0.69
*16	53	6.1	4.2	2	2.1	2.6	61	61×10^{-4}	4.84	×	0.85
*17	40	5.3	2.6	3.5	5.6	6.2	58	53×10^{-4}	4.86	×	0.72

*を付けた試料は、本発明の範囲外の試料を示す。

表 1、2 からわかるように、本発明の範囲内の試料は、表面と深部の平均結晶
5 粒径の差 ΔD が $30 \mu m$ 以下、誘電正接 $\tan \delta$ が 2×10^{-3} 以下、色むらな
し、エッチングレート比 ER_B/ER_A が 0.4 以下と優れた特性が得られた。

また、 ΔD が $30 \mu m$ の試料 No. 1、 ΔD が $15 \mu m$ の試料 No. 2、 ΔD
が $8 \mu m$ 以下の試料 No. 3～8 の特性を比較すると次のような結果が得られた。

(金属元素の含有量)

No. 1、No. 2およびNo. 3～8の試料の金属元素の含有量の比の上限は、それぞれ、4、3および1.2となり、 ΔD が小さい程金属元素の含有量の比が小さくなった。

(曲げ強度)

5 No. 1、No. 2およびNo. 3～8の試料の曲げ強度は、それぞれ、90 MPa、95 MPaおよび105～138 MPaとなり、 ΔD が小さい程曲げ強度が高くなった。

(誘電正接 $\tan \delta$)

10 No. 1、No. 2およびNo. 3～8の試料の $\tan \delta$ は、それぞれ、 4.7×10^{-4} 、 2.3×10^{-4} および $0.5 \times 10^{-4} \sim 1.2 \times 10^{-4}$ となり、 ΔD が小さい程 $\tan \delta$ が小さくなった。

(色むら評価)

15 試料No. 1の色は、色相Hが5R (赤)、明度Vが7.0～10.0、彩度Cが0.5～3であった。試料No. 2の色は、色相Hが8.0～10.0 YR、明度Vが7.0～10.0、彩度Cが0.5～3.0であった。試料No. 3、4の色は、色相Hが1.0～5.0 Y (黄)、明度Vが7.0～10.0、彩度Cが0.5～2.0であった。試料No. 5～8の色は、色相Hが9.5 Nの無彩色であり、さらに色むらが少なかった。このように、 ΔD が小さい程色むらが低減することがわかった。

20 (エッチングレート)

No. 1、No. 2およびNo. 3～8の試料のエッチングレート比 ERB/ERA は、それぞれ、0.4、0.32および0.62～0.85となり、 ΔD が小さい程エッチングレート比 ERB/ERA が小さくなった。

(金属元素の含有量の比)

25 金属元素 (Si、Fe、Al、Ca、Mg) の含有量の比は0.5～4であった。

また、さらに実験したところ、特にAlの含有量が Y_2O_3 質焼結体からなる耐食性部材の表面と深部の平均結晶粒径の差に影響することが分かった。

これに対し、比較例の試料は、曲げ強度が小さく、誘電正接 $\tan \delta$ が大きく、

エッチングレート比が大きかった。また、比較例の試料No. 14～17は色むらがあった。

請 求 の 範 囲

1. Yを Y_2O_3 換算で99.9質量%以上含み、表面の平均結晶粒径と深部の平均結晶粒径の差が $30\mu m$ 以下であることを特徴とする Y_2O_3 質焼結体。
- 5 2. Yを Y_2O_3 換算で99.9質量%以上含む Y_2O_3 質焼結体からなり、該 Y_2O_3 質焼結体の表面の平均結晶粒径と深部の平均結晶粒径の差が $30\mu m$ 以下であることを特徴とする耐食性部材。
- 10 3. 前記 Y_2O_3 質焼結体中に少なくともAE（AEは周期律表第2族元素）の金属元素が含まれていることを特徴とする請求項2に記載の耐食性部材。
4. 前記 Y_2O_3 質焼結体中にSi、Fe、Alのいずれかが含まれていることを特徴とする請求項3に記載の耐食性部材。
- 15 5. 前記 Y_2O_3 質焼結体中にSi、Fe、Al、AEのいずれの金属元素（以下、これらの金属元素を併せて「金属元素M」とする）も含み、質量基準で、Siが SiO_2 換算で300ppm以下、Feが Fe_2O_3 換算で50ppm以下、Alが Al_2O_3 換算で100ppm以下、AEが Al_2O_3 換算で350ppm以下であることを特徴とする請求項2に記載の耐食性部材。
- 20 6. 前記 Y_2O_3 質焼結体の深部における金属元素Mのそれぞれの含有量に対し、表面及びその近傍における金属元素Mのそれぞれの含有量の比をいずれも0.2～5としたことを特徴とする請求項5に記載の耐食性部材。
- 25 7. 前記 Y_2O_3 質焼結体の10MHz～5GHzにおける誘電正接が 2×10^{-3} 以下であることを特徴とする請求項2～6のいずれかに記載の耐食性部材。
8. 前記 Y_2O_3 質焼結体中に含まれる炭素の含有量が100質量ppm以下であることを特徴とする請求項2～7のいずれかに記載の耐食性部材。

9. 前記 Y_2O_3 質焼結体の気孔率が5%以下であることを特徴とする請求項2～8のいずれかに記載の耐食性部材。

5 10. 前記 Y_2O_3 質焼結体の密度が 4.8 g/cm^3 以上であることを特徴とする請求項2～9のいずれかに記載の耐食性部材。

10 11. Y_2O_3 を99.9質量%以上含み、残りが SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 Al_2O_3 、 Al_2O_3 のうちいずれかを含む、平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粉末を準備する粉末準備工程と、該粉末を成形して成形体を作製する成形工程と、該成形体を 50°C /時間以下の昇温速度で昇温後、 $1500\sim 2000^\circ\text{C}$ で焼成する焼成工程とを有することを特徴とする耐食性部材の製造方法。

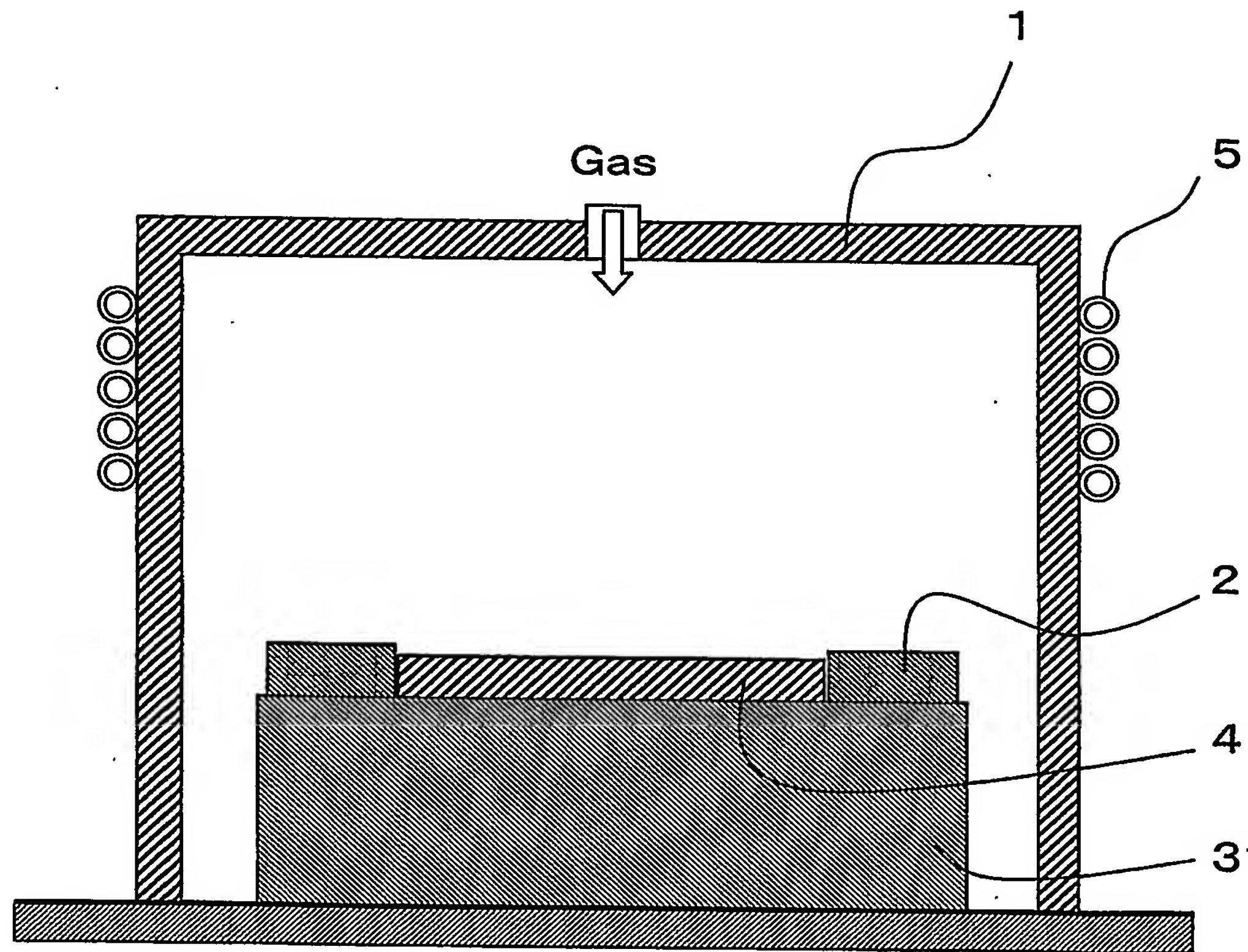
15 12. 上記成形体を融点が 2000°C を超える焼成用治具に載置することを特徴とする請求項11に記載の耐食性部材の製造方法。

20 13. 前記粉末中に SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 Al_2O_3 、 Al_2O_3 のいずれも含み、その含有量を質量基準で、 SiO_2 を250ppm以下、 Fe_2O_3 を40ppm以下、 Al_2O_3 を50ppm以下、 Al_2O_3 を250ppm以下とすることを特徴とする請求項11又は12に記載の耐食性部材の製造方法。

14. ハロゲン元素が含まれた腐食性ガス又はそのプラズマに接触する雰囲気中で請求項2～10のいずれかに記載の耐食性部材を用いたことを特徴とする半導体・液晶製造装置用部材。

1 / 1

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/009621

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl⁷ C04B35/505

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C04B35/505, 35/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-181042 A (Kyocera Corp.), 03 July, 2001 (03.07.01), Full text; all drawings (Family: none)	1, 2, 4-12, 14 3, 13
Y A	JP 2003-86475 A (Kyocera Corp.), 30 March, 2003 (30.03.03), Abstract; Claim 10; Par. Nos. [0058] to [0061] (Family: none)	1, 2, 4-12, 14 3, 13
A	JP 2002-362966 A (Nihon Ceratec Co., Ltd.), 18 December, 2002 (18.12.02), Abstract; table 1 (Family: none)	3, 13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 November, 2004 (09.11.04)

Date of mailing of the international search report
22 November, 2004 (22.11.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C04B 35/505		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C04B 35/505 35/64		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2001-181042 A (京セラ株式会社) 2001. 07. 03, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1, 2, 4-12, 14 3, 13
Y A	JP 2003-86475 A (京セラ株式会社) 2003. 03. 30, 要約, 請求項10, 段落0058-0061 (ファミリーなし)	1, 2, 4-12, 14 3, 13
A	JP 2002-362966 A (株式会社日本セラテック) 2002. 12. 18, 要約, 表1 (ファミリーなし)	3, 13
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09. 11. 2004	国際調査報告の発送日 22.11.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大橋 賢一	4 T 8825
電話番号 03-3581-1101 内線 6791		